

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013752492 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-236704/ 200125

Surface-coated hard material, e.g. alumina for use in abrasion resistant coatings or overlay paper, has a surface layer of polysiloxane to improve wetting and abrasion resistance

Patent Assignee: CASALINI D (CASA-I); CASARINI D (CASA-I)

Inventor: CASALINI D

Number of Countries: 027 Number of Patents: 004

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| EP 1070688    | A1   | 20010124 | EP 2000106482 | A    | 20000325 | 200125 B |
| CA 2315728    | A1   | 20010119 | CA 2315728    | A    | 20000718 | 200125   |
| DE 19933710   | A1   | 20010125 | DE 1033710    | A    | 19990719 | 200125   |
| JP 2001062961 | A    | 20010313 | JP 2000205019 | A    | 20000706 | 200130   |

Priority Applications (No Type Date): DE 1033710 A 19990719

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1070688 A1 G 13 C04B-041/45

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

CA 2315728 A1 E C09C-003/12

DE 19933710 A1 C09C-003/12

JP 2001062961 A 7 B32B-027/00

Abstract (Basic): EP 1070688 A1

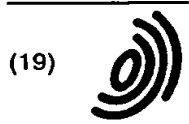
NOVELTY - Surface coated hard material with a hardness (HV0.2) of at least 10 GPa has a surface layer of polysiloxane.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of this substance by mixing the granulated hard material with a polysiloxane or with an emulsion or diluted emulsion of polysiloxane.

USE - The coated hard material is used as an abrasion inhibitor (a) in paint or varnish based on phenolic, melamine, aldehyde, urea, formaldehyde, epoxy, polyester and/or polyurethane resins or (b) in transparent overlay paper for the production of abrasion-resistant paint (claimed).

ADVANTAGE - Coating materials such as alumina with polysiloxane overcomes the disadvantages associated with hard fillers of this type, i.e. staining of varnish due to irreversible penetration of ink etc., micro-edges, cracks, edge dislocations and porosity (resulting in poor transparency) due to poor wetting of the filler by the varnish.





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 070 688 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C04B 41/45**, **C09K 3/14**,

**C09D 7/12**, **B44C 5/04**

(21) Anmeldenummer: **00106482.3**

(22) Anmeldetag: **25.03.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **19.07.1999 DE 19933710**

(71) Anmelder: **Casalini, Daniele**

**28845 Domodossola (VB) (DE)**

(72) Erfinder: **Casalini, Daniele**

**28845 Domodossola (VB) (DE)**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte**

**Westphal, Mussnug & Partner**

**Waldstrasse 33**

**78048 Villingen-Schwenningen (DE)**

### (54) Oberflächenbeschichteter Hartstoff

(57) Oberflächenbeschichteter Hartstoff mit einer Härte ( $H_{V0.2}$ )  $\geq 10$  GPa, dessen Oberfläche eine Polysiloxanschicht aufweist. Verfahren zu dessen Herstellung, bei dem eine Hartstoffkörnung mit einem Polysiloxan, einer Polysiloxan-Emulsion oder einer verdünnten Polysiloxan-Emulsion vermischt wird. Verwendung eines derartigen Hartstoffs als verschleißhemmendes Mittel in Lackschichten.

EP 1 070 688 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen oberflächenbeschichteten Hartstoff gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 12 sowie dessen Verwendung gemäß Anspruch 19.

**[0002]** Es ist bekannt, dass Lackschichten auf Fußbödenlaminaten, Echtholzlaminate, Parkett, Möbeln oder auch ganz allgemein auf Holz- oder Kunststoffplatten zur Erzielung eines Verschleißschutzes mit Hartstoffen versetzt werden. Dabei werden Lacksysteme auf der Basis von Phenol-, Melamin-, Aldehyd-, Formaldehyd-, Harnstoff-, Epoxy-, Polyester und/oder Polyurethanharzen eingesetzt. Ein bevorzugtes Lacksystem sind die Melaminharze. Als Hartstoff ist aufgrund seiner Härte, Transparenz, Inertheit und Verfügbarkeit Aluminiumoxid in Form von Elektrokorund, Sinterkorund, Einkristallkorund und/oder kalzinierten oder gesinterten Tonerdeprodukten, wie z. B. plättchenförmige Tonerden, für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Schichten prädestiniert.

**[0003]** Die EP 0 732 449 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Laminaten, wobei das bei der Herstellung eingesetzte Dekorpapier oberflächlich mit einer Mischung aus Melaminharz, Cellulose-Fasern, Korund als Hartstoff, Additiven und Wasser beschichtet und anschließend auf eine bestimmte Restfeuchte getrocknet wird. Das Dekorpapier wird auf die übliche Weise im Laminat verarbeitet. Nach dem Verpressen des Laminats und dem Aushärten des Melaminharzes liegt der Korund fest eingebunden in der Harzschicht vor, deren Abriebfestigkeit sich aufgrund der Härte des Korundes deutlich erhöht. In der DE 195 29 987 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung hochabriebfester Lackschichten auf einem festen Trägermaterial beschrieben, wobei entweder die Oberfläche des Trägermaterials direkt mit dem verschleißhemmenden Mittel bestreut und anschließend mit einem Kunstharzlack (Acrylatharz-, Polyesterharz oder Polyurethanharzlacke) überzogen wird, oder das verschleißhemmende Mittel auf die bereits mit Lack versehene Oberfläche des Trägermaterials gestreut wird. Allgemein nimmt dabei die verschleißhemmende Wirkung des Hartstoffes mit zunehmender Korngröße und zunehmendem Füllgrad in der Lackschicht zu. Die maximal einsetzbare und gleichzeitig optimale Korngröße wird durch die Dicke der Lackschicht bestimmt. Der optimale Füllgrad entspricht jedoch nicht dem möglichen Maximum, sondern wird durch die gleichzeitige Anforderung nach möglichst hoher Transparenz für die Lackschicht begrenzt. Das anschließende Verpressen und das Aushärten des Kunstharzlackes geschieht unter Anwendung der bekannten Technologie. Eine zusätzliche Variante, die sich besonders für Lamine anbietet, besteht darin, dass ein transparentes Overlay-Papier, in das ein entsprechender Hartstoff eingelagert wurde, mit Lack getränkt, anschließend mit der Dekorschicht verpresst und ausgehärtet wird. Als verschleißhemmendes Mittel wird bevorzugt Korund eingesetzt.

**[0004]** Die Herstellung von synthetischem Korund erfolgt üblicherweise im Lichtbogenofen, wobei der Ausgangsstoff Tonerde oder Bauxit bei ca. 2000 °C geschmolzen wird. Das Produkt fällt bei diesem Prozeß in großen Blöcken von mehreren Tonnen an, die nach dem Abkühlen zerkleinert und anschließend zu einer Körnung aufbereitet werden. Typische Einsatzgebiete für Korundkörnungen, die in den unterschiedlichsten Absiebungen und Korngrößen von einigen Millimetern bis zu wenigen Mikrometern angeboten werden, sind Schleifmittel und Feuerfestprodukte. Bei der Zerkleinerung des Korundes entsteht aufgrund seines Spröbruchverhaltens eine stark zerklüftete Oberfläche mit vielen Stufenversetzungen, Mikrokannten, Rillen und Rissen. Ähnliche Kornoberflächen mit zusätzlichen Poren weisen gesinterte oder kalzinierte Tonerden auf, besonders wenn sie vorher einem Mahlprozeß unterzogen wurden. Derartige Kornoberflächen zeigen eine hohe Kapillarität in Bezug auf niedrigviskose Flüssigkeiten. Diese Korneigenschaft hat sich bei der Verarbeitung von Aluminiumoxid zu abriebfesten Schichten als nachteilig herausgestellt.

**[0005]** Entsprechend dem aktuellen Stand der Technik wird eine abriebfeste Lackschicht heute durch ein einschichtiges Auftragen des verschleißhemmenden Lackes, dem die Hartstoffkörnung bereits zugemischt wurde, anschließendes Trocknen und Verpressen hergestellt. Danach liegen die Hartstoffpartikel teilweise direkt an der Oberfläche der Schutzschicht, so dass beispielsweise Tinte oder andere farbige Flüssigkeiten mit hohem Kriechvermögen in die Mikrokapillaren dieser Hartstoffpartikel irreversibel eindringen und dadurch nicht mehr entfernbare Flecken auf der Laminat- oder Lackoberfläche verursachen. Versuche, diese Effekte durch den Einsatz von niedrigviskosen Lacksystemen, die die gesamte Kornoberfläche bedecken, zu vermeiden, waren erfolglos, da eine Mindestviskosität erforderlich ist, um die gewünschte Schichtstärke des Lackes zu erreichen.

**[0006]** Ein weiterer Nachteil dieser stark zerklüfteten und nicht vollständig mit Lack benetzbaren Oberflächen der Hartstoffkörner liegt darin, dass an den erwähnten Mikrokannten, Rissen und Stufenversetzungen das Licht diffus gestreut und damit die Transparenz der mit Aluminiumoxid gefüllten Lackschicht erniedrigt wird. Eine hohe Transparenz ist jedoch eines der wichtigsten Kriterien für diese Schichten, die häufig in Bereichen eingesetzt werden, in denen optische Effekte eine große Rolle spielen. Hinzu kommt, dass sich gerade an den Mikrokannten und Rissen leicht Luftbläschen anlagern, wodurch zusätzlich eine diffuse Lichtstreuung hervorgerufen und die Transparenz weiter erniedrigt wird.

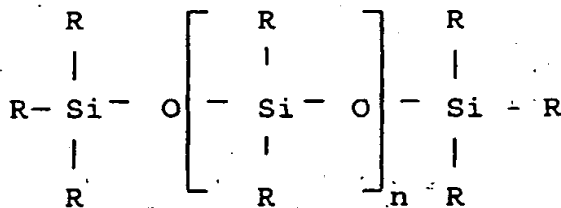
**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Hartstoffkorn zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

**[0008]** Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Hartstoff mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1, durch ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 13 sowie dessen Verwendung gemäß den Ansprüchen 19 und 20.

**[0009]** Vorteilhafte Ausführungsvarianten der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Konkret wird dies durch einen Hartstoff mit einer Härte ( $HV_{0,2}$ ) von  $\geq 10$  GPa, dessen Oberfläche mit einer Polysiloxanschicht versehen ist.

[0011] Bevorzugt erfolgt die Behandlung des Hartstoffs mit einer Polysiloxanlösung der Formel



wobei der Rest: R jeweils Wasserstoff, eine Alkyl- und/oder eine Phenylgruppe und n eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn der organische Rest R eine Methylgruppe ist.

[0012] Oberflächenbehandlungen oder Beschichtungen von Hartstoffpartikeln sind seit langem bekannt und werden zu den verschiedensten Zwecken durchgeführt. So wird in der EP 0 387 748 ein hydrophob beschichtetes Schleifkorn auf Krongrund- und/oder Siliziumcarbidbasis beschrieben, das oberflächlich mit einem hochdispersen hydrophoben Siliziumdioxid behandelt wird, wodurch die Stärke der Einbindung des Kornes in Kunstharzbindungen verbessert werden soll. Ebenfalls eine Verbesserung der Einbindung von Schleifkörnern in Kunstharzsystemen wird nach der EP 304 616 durch eine Oberflächenbehandlung mit hygroskopischen und/oder hydrophilen Substanzen erreicht. Daneben hat die Behandlung noch den zusätzlichen Effekt, daß die Streufähigkeit eines so behandelten Kornes im elektrostatischen Feld verbessert wird.

[0013] Üblich sind auch keramische Ummantelungen von Körnern mit einem Binder und einem Pigment, um die Oberfläche des Kornes zu vergrößern und damit wiederum die Einbindung des Kornes bei der Herstellung von Schleifmitteln zu verbessern. Auch diese Ummantelung hat den Effekt, daß gleichzeitig die Streufähigkeit der Körnung verbessert wird. Mit keiner der oben genannten Behandlungen können jedoch die Nachteile des Aluminiumoxids beim Einsatz in Lackschichten oder Laminaten (hohe Kapillarität gegenüber niedrigviskosen Flüssigkeiten und diffuse Streuung des Lichtes) ausgeglichen werden.

[0014] Mischt man dagegen eine Hartstoffkörnung auf Aluminiumoxidbasis mit Polysiloxanen oder entsprechenden Emulsionen bzw. Lösungen, erreicht man aufgrund des hervorragenden Kriechvermögens der Polysiloxane eine vollständige Beschichtung der Oberfläche der einzelnen Körner, wobei die eingangs erwähnten Mikrokanten, Risse, Rillen und Stufenversetzungen bedeckt bzw. aufgefüllt sind, so dass niedrigviskose Flüssigkeiten nicht mehr in das Korn eindringen können und auch keine diffuse Lichtstreuung an Rissen oder Kanten stattfindet.

[0015] Als Hartstoff auf Aluminiumoxidbasis kommen Elektrosmelzkorund, Einkristallkorund, Sinterkorund, Tabulartonerde, kalzinierte und gesinterte Tonerdeprodukte, wie z.B. plättchenförmige Tonerden, oder auch Mischungen daraus in Frage. In der Korngröße gibt es für den einzusetzenden Hartstoff keine Einschränkungen. Je nach Bedarf und Anwendungsfall können sowohl Mikro- wie Makrokörnungen gemäß vorliegender Erfindung behandelt werden. Die Härte des Hartstoffkornes sollte jedoch einen Mindestwert von 10 GPa, bevorzugt 15 GPa, aufweisen, um einen wirkungsvollen Verschleißschutz bieten zu können. Die Behandlung selber erfolgt in bekannter Weise durch Aufsprühen einer entsprechenden Polysiloxanlösung bzw. -emulsion oder Vermischen des Hartstoffes mit einer Polysiloxanlösung oder -emulsion in geeigneten Mischern (Taumelmischer, Drehmischer, Freifallmischer und/oder Intensivmischer). Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, je nach Feuchtigkeitsgehalt der Ausgangskörnung direkt vor der Beschichtung eine Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600 °C durchzuführen, um die Oberfläche mit samt Poren und Rissen von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien. Die Menge und Konzentration der Polysiloxanlösung muß so gewählt werden, dass die gesamte Oberfläche der einzelnen Körner nach der Behandlung bedeckt ist. Je feiner die zu behandelnde Körnung ist, um so mehr Polysiloxan muß eingesetzt werden. Vor allem wirtschaftliche Überlegungen sprechen dafür, eine vollständige, aber möglichst dünne Schicht aufzutragen. Die Mengen an Polysiloxan, die für eine vollständige Beschichtung benötigt werden, liegen zwischen 0,001 und 10 Gew.-%, meist zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff. Bevorzugt liegt aus den oben genannten Gründen bei der Behandlung die Menge an eingesetztem Polysiloxan zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff. Die optimale Menge hängt von der Korngröße bzw. der spezifischen Oberfläche des Schleifkornes ab. Die vorteilhafte Wirkung verändert sich beim Überschreiten der optimalen Menge über einen relativ großen Bereich kaum. Die Viskosität des eingesetzten Polysiloxans bzw. der entsprechenden Emulsion oder Lösung sollte den Wert von 1500 mPa's bei Raumtemperatur nicht überschreiten, um eine optimale Wirkung der Ummantelung zu erreichen.

[0016] Zusätzlich zu den verbesserten optischen Eigenschaften der Lack- und Laminatschichten wurde übera-

schenderweise beim Einbau der erfindungsgemäß behandelten Hartstoffe gefunden, dass die Abriebfestigkeit dieser Schichten höher ist als die vergleichbarer Schichten, in denen unbehandelte Hartstoffkörner eingelagert sind. Die Abriebfestigkeit wurde im sogenannten Tabertest bestimmt, bei dem ein Prüfkörper unter belasteten, zylindrischen, mit definiertem Schmiergelpapier belegten Reibrädern rotiert. Die bis zu einem festgelegten Grad des Abriebes notwendige Zahl an Umdrehungen wird gemessen.

[0017] Als eine mögliche Erklärung für diesen überraschenden Effekt kann das hohe Gleit- und Schmiervermögen der Polysiloxane herangezogen werden. Die Verschleißprüfung selber ist nichts anderes als ein Schleifprozeß und der Einsatz von Schmiermitteln (z.B. Öl) beim Schleifen ist eine allgemein bekannte Technologie, um die Reibkoeffizienten zwischen Werkstoff und Schleifmittel herabzusetzen und damit die Aggressivität des Schleifmittels zu vermindern. Im vorliegenden Falle wird möglicherweise so die Wirkung des Schleifpapiers reduziert und der Abrieb der Lack- oder Laminatschicht verringert.

[0018] Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne dass darin eine Einschränkung zu sehen ist.

#### Beispiele 1 - 5

[0019] 1 kg Edelmetall Weiß (Alodur® WSK, Fa. Treibacher Schleifmittel) in der Körnung F280 wurden bei 400°C getempert, anschließend in einem Taumelmischer mit einer verdünnten, wäßrigen Polysiloxan-Emulsion (Baysilone® Ölemulsion H, Fa. Bayer Leverkusen) besprüht und anschließend 20 Minuten intensiv gemischt. Das beschichtete Korn wurde dann 20 Minuten bei 120 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurde jeweils der Gesamtgehalt an SiO<sub>2</sub> und der Anteil an Polysiloxan auf der Kornoberfläche bestimmt.

| Bsp. | Baysilone Ölemulsion H         | Gesamtgehalt an SiO <sub>2</sub><br>(Gew.-%) | Gehalt (Gew.-%) an<br>Polydimethylsiloxan |
|------|--------------------------------|--|---|
| 1    | 1 ml in 15 ml H <sub>2</sub> O | 0,032  | 0,025                                     |
| 2    | 5 ml in 15 ml H <sub>2</sub> O | 0,135  | 0,128                                     |
| 3    | 15 ml (unverdünnt)             | 0,589  | 0,582                                     |
| 4    | 30 ml (unverdünnt)             | 1,309  | 1,302                                     |
| 5    | 60 ml (unverdünnt)             | 2,743  | 2,704                                     |
| 6*   | -                              | 0,007  | -   |

6\* = unbehandeltes Vergleichsmaterial

Tabelle 1: Konzentrationsreihe

[0020] Die besten Ergebnisse in dieser Versuchsreihe wurden mit Beispiel 4 erzielt. Die Charakterisierung erfolgte anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Messungen von Abriebwerten im Vergleich zur unbehandelten Körnung.

[0021] Die Abbildung 1 im Anhang zeigt das unbeschichtete Korn (Beispiel 6) mit einer sehr fein strukturierten und zerklüfteten Oberfläche. Im Vergleich dazu ist in der Abbildung 2 die Kornoberfläche (Beispiel 4) zu sehen, die durch die erfindungsgemäße Beschichtung vollständig bedeckt ist. Die Risse sind geschlossen und weitestgehend ausgefüllt. Die Kanten sind abgerundet und Stufenversetzungen sind nicht mehr zu erkennen. In den Abbildungen 3 und 4 im Anhang wird die Auswirkung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf die Transparenz einer Lackschicht dokumentiert. Während die unbeschichteten Körner (Beispiel 6) in der Abbildung 3 deutlich sichtbar in der Lackschicht vorliegen und eine relativ hohe Zahl von intrakristallinen optischen Brechungskanten zu erkennen sind, sind die erfindungsge-

mäß beschichteten Hartstoffkörner in der Abbildung 4 nur noch schwach anhand der Korn-Harz-Grenzflächen zu erkennen. Intrakristalline optische Brechungskanten fehlen vollständig.

[0022] In der Tabelle 2 sind die gemäß Normentwurf prEN 13329:1998, Anhang E ermittelten IP-Abriebswerte aufgeführt.

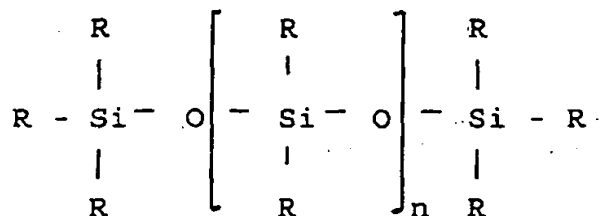
| Bsp. | IP-Mittelwert aus drei Prüfkörpern | Verschleißfestigkeit<br>im Vergleich zum un-<br>behandelten Korn |
|------|------------------------------------|--|
| 1    | 2200                               | 105 %  |
| 2    | 2200                               | 105 %  |
| 3    | 2300                               | 109 %  |
| 4    | 2500                               | 119 %  |
| 5    | 2500                               | 119 %  |
| 6*   | 2100                               | 100 %  |

Tabelle 2: Abriebwerte

[0023] Dabei zeigen die Prüfkörper, die in der Verschleißschicht das erfindungsgemäß ummantelte Hartstoffkorn (Beispiel 4) enthalten, sogar eine - im Vergleich zum Beispiel 6 - um 19 % erhöhte Abriebfestigkeit.

#### Patentansprüche

1. Oberflächenbeschichteter Hartstoff mit einer Härte ( $HV_{0,2}$ )  $\geq 10$  GPa, dessen Oberfläche eine Polysiloxanschicht aufweist.
2. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härte ( $HV_{0,2}$ )  $> 15$  GPa beträgt.
3. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis des Hartstoffes Aluminiumoxid ist.
4. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis des Hartstoffes aus Elektrokorund, Einkristallkorund, Sinterkorund, Sintertonerde und/oder kalzinierter Tonerde bzw. Mischungen aus diesen besteht.
5. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Hartstoffes mit einem Polysiloxan der Formel



beschichtet ist.

6. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R Wasserstoff, eine Alkyl- und/oder eine Phenylgruppe ist.
7. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.
8. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R bevorzugt eine Methylgruppe ist.
9. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polysiloxan auf seiner Oberfläche 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff, beträgt.
10. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polysiloxan 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.
11. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polysiloxan besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% beträgt.
12. Verfahren zur Herstellung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass eine Hartstoffkörnung mit einem Polysiloxan, einer Polysiloxan-Emulsion oder einer verdünnten Polysiloxan-Emulsion vermischt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffkörnung vor dem Mischvorgang einer Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600 °C unterzogen wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffkörnung nach dem Beschichten mit Polysiloxan in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 400 °C getrocknet wird.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknungstemperatur zwischen 100 °C und 200 °C liegt.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass eine wäßrige Polysiloxan-Emulsion eingesetzt wird.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des eingesetzten Polysiloxans, der Polysiloxan-Emulsion oder der verdünnten Polysiloxan-Emulsion unter 1500 mPa\*s liegt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des eingesetzten Polysiloxans, der Polysiloxan-Emulsion oder verdünnten Polysiloxan-Emulsion unter 1000 mPa\*s liegt.



**EP 1 070 688 A1**

19. Verwendung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als verschleißhemmendes Mittel in Lackschichten auf Basis von Phenol-, Melamin-, Aldehyd-, Harnstoff-, Formaldehyd-, Epoxy-, Polyester- und/oder Polyurethanharzen.
- 5 20. Verwendung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als verschleißhemmendes Mittel in transparenten Overlay-Papieren zur Herstellung von verschleißfesten Lackschichten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

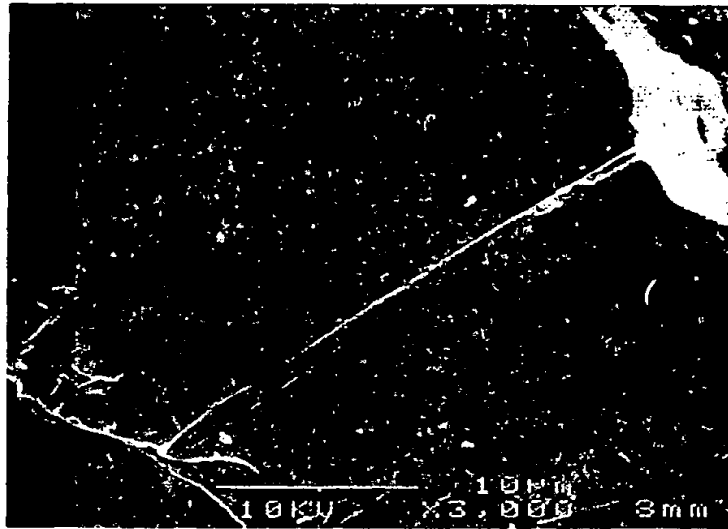


Abbildung 1: REM-Aufnahme einer Oberfläche eines unbehandel-  
ten Hartstoffkornes in 3.000-facher Vergrößerung

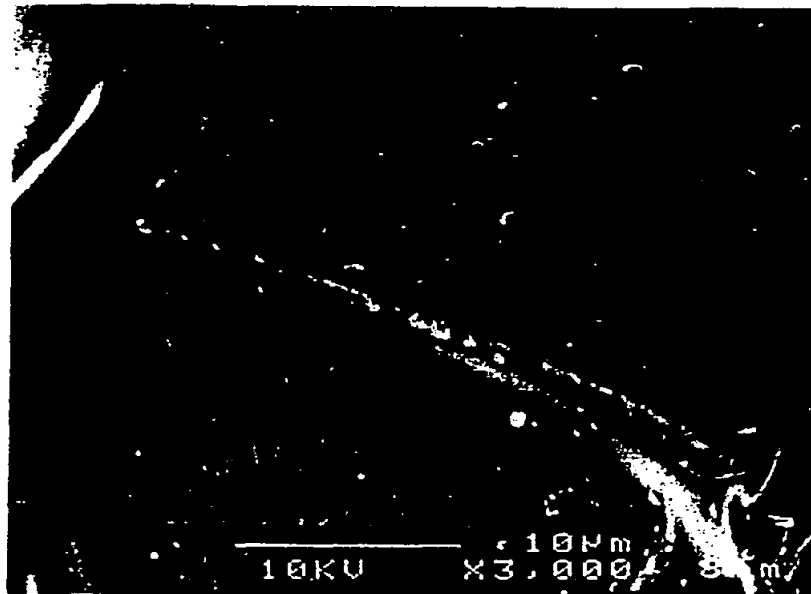


Abbildung 2: REM-Aufnahme der Oberfläche eines erfindungsgemäß behandelten Korns in 3.000-facher Vergrößerung

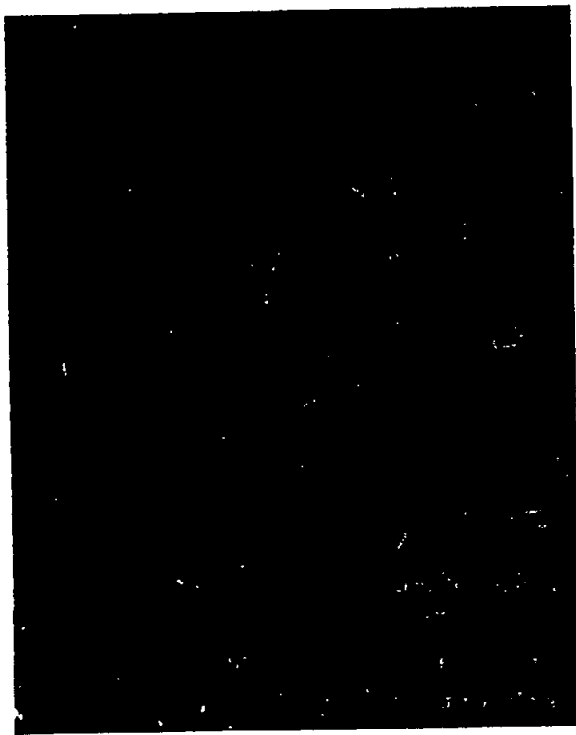


Abbildung 3:

Oberfläche einer Lack-  
schicht mit unbehan-  
delten Hartstoffkörner



Abbildung 4:

Oberfläche einer Lack-  
schicht mit erfin-  
dungsgemäß ummantelten  
Hartstoffkörnern



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 6482

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |   |   |
|--|--|---|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C.7)        |
| X  | NEERGAARD L J ET AL: "Silicone-coated alumina powders by the emulsion technique" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 15 SEPT. 1996, CHAPMAN & HALL, UK, Bd. 31, Nr. 18, Seiten 4779-4783, XP002150992<br>ISSN: 0022-2461<br>* das ganze Dokument * | 1-8,12, 16  | C04B41/45<br>C09K3/14<br>C09D7/12<br>B44C5/04 |
| X  | DE 43 08 789 A (BAYER ITALIA SPA)<br>14. Oktober 1993 (1993-10-14)<br>* Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 50; Beispiele 1,2 *   | 1,5-11  |   |
| X  | WO 98 53921 A (CASERI WALTER R ; SUTER ULRICH W (CH); GLOBAL SURFACE AKTIENGESSELLS)<br>3. Dezember 1998 (1998-12-03)<br>* Seite 15, Zeile 21 - Zeile 24; Beispiel 14 *  | 1-3,5-8   |   |
| A  | * Seite 9, Zeile 8 - Zeile 18 *  | 19,20   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.CL7)        |
| X  | DE 28 09 595 A (JARBY SVEN DR)<br>21. September 1978 (1978-09-21)<br>* Seite 3, Absatz 2; Ansprüche 1,3 *  | 1-5   | C09K<br>C09D<br>B44C                          |
| X  | EP 0 649 887 A (DOW CORNING ASIA LTD)<br>26. April 1995 (1995-04-26)<br>* Seite 4, Zeile 44 - Zeile 49; Tabellen 2,10 *  | 1-3,5,6, 8,19   |   |
| A,D  | EP 0 732 449 A (GRAUDENZ & PARTNER CONSULTATIO)<br>18. September 1996 (1996-09-18)<br>* Ansprüche 17,23 *  | 20  |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |  |   |   |
| Recherchenort<br><b>DEN HAAG</b>   |  | Abschlußdatum der Recherche<br><b>25. Oktober 2000</b>  | Prüfer<br><b>Patterson, A</b>                 |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |  |   |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichttechnische Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C33)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 6482

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-10-2000

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie             | Datum der<br>Veröffentlichung          |
|---|-------------------------------|---|--|
| DE 4308789 A  | 14-10-1993                    | IT 1255048 B<br>FR 2689122 A<br>MX 9301459 A  | 17-10-1995<br>01-10-1993<br>01-09-1993 |
| WO 9853921 A  | 03-12-1998                    | AU 7329598 A<br>EP 0986438 A                  | 30-12-1998<br>22-03-2000               |
| DE 2809595 A  | 21-09-1978                    | DK 98377 A                                    | 08-09-1978                             |
| EP 0649887 A  | 26-04-1995                    | JP 7118577 A                                  | 09-05-1995                             |
| EP 0732449 A  | 18-09-1996                    | DE 19508797 C<br>AT 183789 T<br>DE 59602839 D | 29-08-1996<br>15-09-1999<br>30-09-1999 |

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

The first part of the report deals with the general situation in the country. It is noted that the economy is in a state of stagnation and that the government is facing a serious financial crisis. The report also mentions that the political situation is unstable and that there are widespread rumors of a coup d'etat.

The second part of the report deals with the situation in the capital. It is noted that the government is trying to maintain order and that there are some signs of improvement in the economy. However, it is also noted that there are still many problems and that the situation is far from ideal.

The third part of the report deals with the situation in the provinces. It is noted that the situation is very different in each province and that there are many problems. The report also mentions that there are some signs of improvement in some provinces, but that there are still many problems and that the situation is far from ideal.

The fourth part of the report deals with the situation in the military. It is noted that the military is in a state of disarray and that there are many problems. The report also mentions that there are some signs of improvement in some units, but that there are still many problems and that the situation is far from ideal.

The fifth part of the report deals with the situation in the education system. It is noted that the education system is in a state of disarray and that there are many problems. The report also mentions that there are some signs of improvement in some schools, but that there are still many problems and that the situation is far from ideal.

The sixth part of the report deals with the situation in the health system. It is noted that the health system is in a state of disarray and that there are many problems. The report also mentions that there are some signs of improvement in some hospitals, but that there are still many problems and that the situation is far from ideal.